

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(10)  
(11)**Offenlegungsschrift 1767511**(21)  
(22)  
(23)**Aktenzeichen: P 17 67 511.5****Anmeldetag: 17. Mai 1968****Offenlegungstag: 9. September 1971****Ausstellungsriorität: —**(30)  
(32)  
(33)  
(31)**Unionspriorität****Datum: 19. Mai 1967****Land: Österreich****Aktenzeichen: A 4703-67**

(54)

**Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von natriumoxidarmem Aluminiumoxid**(61)  
(62)  
(71)**Zusatz zu: —****Ausscheidung aus: —****Anmelder: Gebrüder Giulini GmbH, 6700 Ludwigshafen****Vertreter: —**

(72)

**Als Erfinder benannt: Holder, Gerhard, Dr.-Ing., 6706 Wachenheim;  
Schepers, Bernhard, Dipl.-Chem. Dr., 6720 Speyer.****Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 26. 2. 1970**

DT 1767511

Verfahren zur Herstellung von natriumoxidarmem Aluminiumoxid

Die vorliegende Erfindung befaßt sich mit der Herstellung von natriumoxidarmem Aluminiumoxid durch Kalzinieren von Aluminiumhydroxid mit Zusatz von Borsäure bis zur vollständigen Umwandlung in alpha-Aluminiumoxid im Drehrohrofen. Für die Herstellung von natriumoxidarmem Aluminiumoxid sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden. So soll das Aluminiumhydroxid allein oder mit Zusätzen bei Temperaturen unter 1 000°C getempert, das so entstandene Gut zur Entfernung der löslich gewordenen Natriumverbindung ausgelaugt und nochmals kalziniert werden (siehe USP 2 478 675 und DAS 1 132 103). Dieser umständliche Weg scheidet bei der vorliegenden Betrachtung aus, da aus wirtschaftlichen Gründen ein Kalzinationsprozeß, der in einem Zuge zum Ziele führt, anzustreben ist.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, ohne Temperung und Auslaugung durch Kalzinieren von Aluminiumhydroxid mit den verschiedensten Zusätzen einen Abbau des Natriumoxids zu erreichen (siehe Brit.P. 829 602, F.P. 1 103 521). Diese Versuche führten bei stationärer Erhitzung vielfach zum Ziel, während sie bei der Anwendung auf kontinuierlichen Betrieb im Drehrohrofen jedoch versagten, bzw. nur einen Teilerfolg brachten, d.h. daß das entstandene Oxid 0,2 % Na<sub>2</sub>O und mehr enthielt, während bekanntlich ein ohne Zusätze und sonstige Maßnahmen erhaltenes technisches Aluminiumoxid 0,3 - 0,9 % Na<sub>2</sub>O aufweist.

Einen weitergehenden Abbau des Natriumoxids im Kalzinierungsprozeß erreicht man dann, wenn dem Aufgabegut natriumoxidaufnehmende gekörnte Substanzen zugegeben werden, wie Schamotte-, unglasierte Porzellanstückchen, bzw. gekörnte Gele (siehe DBP 1 092 457), oder wenn nach einem bereits längere Zeit bekannten Verfahren Borsäure als Kalzinations- bzw. Entnatronierungshilfsmittel eingesetzt wird, wodurch eine Verflüchtigung des Natriumoxids als Natriumborat bewirkt wird (siehe USP 2 069 060).

Von diesem Vorschlag wird in der Technik bereits weitgehend Gebrauch gemacht. Das entstehende Aluminiumoxid weist bei

- 2 -

Zusätzen von 0,5 - 2 % Borsäure, bezogen auf Aluminiumoxid,  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalte auf, die unter 0,1 % liegen; Werte bis herunter auf 0,01 %  $\text{Na}_2\text{O}$  sind technisch durchaus erreichbar.

Als Folge der für eine wirksame Natriumoxid-Verflüchtigung nötigen hohen Kalzinationstemperatur beobachtet man jedoch ein starkes Wachstum der Einzelkristalle, was auch darauf zurückzuführen ist, daß die Borsäure, die als Kalzinationshilfsmittel für beschleunigte Umwandlung in die alpha-Aluminiumoxidstufe wirkt, darüber hinaus das Kristallwachstum fördert. Das Kalzinat fällt bei Verwendung eines grobkörnigen hydrargillits gleichfalls in relativ grobkörnigen Agglomeraten an, beispielsweise besitzen 60 % und mehr eine Korngröße von  $> 60 \mu$ . Die Agglomerate werden aus Primärteilchen (Einzelkristallen), die durch Verwachsungen zusammenhalten aufgebaut. Zur Bestimmung der Einzelkristallgröße werden die Agglomerate zunächst durch leichtes Mahlen zertrümmert. Anschließend wird von dem Feingut nach der Sedimentationsmethode die Rückstandskennlinie ermittelt. Die durchschnittliche Einzelkristallgröße wird bei einem Rückstand von 50 % aus der Kurve abgelesen und auch als  $d_{50}$  - Wert bezeichnet. Ein mittels alleiniger Verwendung von Borsäure erzeugtes Aluminiumoxid mit  $< 0,1 \%$   $\text{Na}_2\text{O}$  zeigt eine relativ hohe Einzelkristallgröße von  $8 - 10 \mu$ . Wird der Natronabbau noch weiter getrieben bis auf etwa 0,01 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , so ergeben sich Werte, die noch über  $10 \mu$  hinaus gehen. Ein solches Aluminiumoxid hat aber den Nachteil einer geringen Reaktionsfähigkeit, die mit einer mangelhaften Sintereigenschaft einher geht. Besonders nachteilig macht sich dabei bemerkbar, daß daraus hergestellte tonerdereiche keramische Massen (mehr als 92 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) für die Sinterung hohe Brenntemperaturen von über  $1700^\circ\text{C}$  beanspruchen.

Die vorliegende Erfindung bezweckt bei einem wirksamen Abbau des Natriumoxids mit Borsäure die Einzelkristallgröße möglichst klein zu halten, um ein reaktionsfähiges Aluminiumoxid zu erzeugen. Überraschenderweise hat sich ergeben, daß

109837 / 1299

- 3 -

BAD ORIGINAL

es gelingt, diese Forderung zu erfüllen, wenn dem für die Kalzinierung eingesetzten Aluminiumhydroxid außer Borsäure zusätzlich Ammoniumchlorid beigegeben wird. Durch diese Maßnahme wird die Gefahr des starken Kristallwachstums beim Kalzinierungsprozeß vermieden. Allerdings ist darauf zu achten, daß ein unnötig scharfes Kalzinieren unterbleibt. Sobald das Kalzinat bei der Anfärbung mit Alizarin keine rosa oder rot angefärbten Partikel mehr zeigt, vielmehr allenfalls einen minimalen Stich nach rosa erkennen läßt, ist der Prozeß als beendet anzusehen. Das auf diese Weise hergestellte Kalzinat weist eine Einzelkristallgröße von ca.  $5 \mu$  auf, während gleichzeitig der  $\text{Na}_2\text{O}$  - Gehalt bis auf einen Restbetrag von < 0,1 % abgebaut wird. An Stelle von Ammoniumchlorid können auch äquivalente Mengen von Salzsäure oder Aluminiumchlorid Verwendung finden.

Bei der Durchführung des Prozesses im Drehrohrofen reichert sich das Natriumoxid im Feinststaub, der mit dem Abgas aus dem Ofen ausgetragen wird, an, sodaß es nötig ist, diesen aus dem Materialkreislauf des Ofens zu entfernen. Diese Maßnahme ist nur für die Feinstanteile, die nach der Abscheidung der Hauptmenge des Staubes im Gasstrom zurückbleiben und die z.B. in der elektrischen Gasreinigung wieder gewonnen werden, notwendig. Die Staubteilchen liegen in einem Korngrößenbereich von <  $40 \mu$ .

Weiter hat sich gezeigt, daß ein unerwünschtes Kristallwachstum bei gleichzeitigem Abbau des Natriumoxids auch dann vermieden wird, wenn dem Aluminiumhydroxid neben Borsäure staubfeines Aluminiumtrihydroxid, auch Aluminiummonohydroxid, sowie Aluminiumoxid, das vorwiegend aus Übergangsoxiden besteht, zugesetzt wird. Unter "Übergangsoxiden" werden die Modifikationen des Aluminiumoxids verstanden, die beim thermischen Abbau des Aluminiumhydroxids entstehen, bevor die Endstufe alpha-Aluminimumoxid erreicht ist. Dieser Feinststaub soll in einem Korngrößenbereich <  $40 \mu$  liegen. Besonders vorteilhaft ist dafür die Verwendung von Feinststaub aus der elektrischen Gasreinigung eines Kalzinierofens, der ohne Borsäure als Kalzinationszusatz

für die Herstellung von Aluminiumoxid der üblichen technischen Qualität betrieben wird. Dieser Staub enthält als wirksame Bestandteile neben Resten von noch nicht abgebautem Aluminiumhydroxid gewisse Anteile von Böhmit und vor allem Übergangsoxide. In den weitaus meisten Fällen ist die Abzweigung dieses Staubes aus dem Abgasstrom eines Kalzinierofens eine durchaus erwünschte Maßnahme, die zur Kornvergrößerung des Kalzinats führt.

Geeignet sind weiter Aluminiumoxidhydrate, die durch alkalische Fällungsmittel aus Aluminiumsalzlösungen gewonnen, bzw. die durch Hydrolyse aus anorganischen oder organischen Aluminiumverbindungen erhalten werden. Diese Oxidhydrate können amorph sein, auch solche die nach dem röntgenographischen Befund ein mehr oder weniger gut ausgebildetes Kristallgitter aufweisen, haben sich bestens bewährt. Auf diese Weise läßt sich bei der Abspaltung des Natriumoxids mittels Borsäure ein alpha-Aluminiumoxid herstellen, dessen Primärkristallgröße sich gut auf ca. 4 - 5  $\mu$  einstellen läßt.

Als ganz besonders wirksam erweist sich die Kombination bei der Zusätze, die gleichzeitige Verwendung von Ammoniumchlorid und Aluminiumhydroxiden bzw. Übergangsoxiden des Aluminiumoxids. In diesem Falle erhält man Aluminiumoxide mit einer Einzelkristallgröße von ca. 3 - 4  $\mu$  bei einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Restbetrag von ca. 0,05 %.

Bei der betrieblichen Durchführung des Verfahrens haben sich folgende Zusatzmengen bewährt. Neben der Borsäure in einer Menge von 10 - 40 kg/t Kalzinat sind dem aufgegebenen Aluminiumhydroxid an Ammoniumchlorid 10 - 20 kg/t Kalzinat, an Feinstaub 50 - 200 kg/t Kalzinat beizufügen. Die Befürchtung, daß durch die Feinstaubzugabe sich die Feinanteile im Kalzinat anreichern, besteht aufgrund vorliegender Ergebnisse nicht zurecht. Die Ofenführung kann so gestaltet werden, daß von der Gesamtmenge des erzeugten Aluminiumoxids auch in diesem Falle nur 10 - 20 % als Feinststaub abgezogen werden. Dieses Feinmaterial kann in einer anschließenden Zweitkalzination zweckmässigerweise mit weiterem Tonerdehydrat vermischt zu einem Alu-

miniumoxid üblicher Qualität kalziniert werden, welches sich z.B. als Tonerdeträger bei der Herstellung feuerfester Massen bestens eignet.

Im Betriebsmaßstab gestaltet sich die Arbeitsweise wie folgt:

Ein Drehrohrofen wurde mit einer Mischung von feuchtem Aluminiumtrihydroxid (Hydrargillit) entsprechend einer aufgegebenen Menge von

2 500 kg  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Std.

und 1.

25 kg  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bzw. 25 kg  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bzw. 25 kg  $\text{H}_3\text{BO}_3$   
+ 25 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 150 kg Feinststaub + 25 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$   
+ 150 kg Feinststaub

beschickt. Der Kalzinationsverlauf wurde so geleitet, daß im erzeugten Aluminiumoxid bei der Anfärbung mit Alizarin S-Lösung stärker angefärbte Partikel im Mikroskop bei 40-facher Vergrößerung nicht zu erkennen waren, sodaß die vollständige Umwandlung in alpha-Aluminiumoxid gewährleistet war.

Während der Kalzinierung zu alpha-Aluminiumoxid wurde vom feinsten Staub, der in der elektrischen Gasreinigung aus dem Abgasstrom gewonnen wurde,

250 kg

aus dem Ofenkreislauf entfernt und  
gleichzeitig

2 250 kg alpha-Aluminoxid

mit

0,05 - 0,07 %  $\text{Na}_2\text{O}$

erhalten. Die Bestimmung der Einzelkristallgröße des Kalzinats ergab folgende Werte:

1.

4,8

2.

4,2

3.

3,5 $\mu$

109837 / 1299

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung natriumoxidarmen Aluminiumoxids durch Kalzinieren von Aluminiumhydroxid mit Zusatz von Borsäure bis zur vollständigen Umwandlung in alpha-Aluminiumoxid im Drehrohrofen, dadurch gekennzeichnet, daß dem eingesetzten Aluminiumhydroxid-Borsäuregemisch 0,5 - 2 % Ammoniumchlorid (bezogen auf im Aluminiumhydroxid enthaltenes Aluminiumoxid), bzw. die äquivalente Menge Aluminiumchlorid bzw. Salzsäure und/oder 5 - 30 % (bezogen auf im Aluminiumhydroxid enthaltenes Aluminiumoxid) staubfeines Aluminiumtrihydroxid bzw. Aluminiummonohydroxid bzw. ein Gemisch von beiden mit Übergangsoxiden des Aluminiumoxids bzw. die Übergangsoxide allein beigegeben werden und daß die mit dem Abgas aus dem Drehrohrofen ausgetragenen Feinstanteile in einer Menge von 10 - 20 % des Ofendurchsatzes aus dem Materialkreislauf des Ofens abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem eingesetzten Aluminiumhydroxid-Borsäure-Gemisch 5 - 30 % Feinststaub aus der Abgasreinigung eines Kalzinierofens, in welchem Aluminiumhydroxid ohne Kalzinierzusätze zu Aluminiumoxid kalziniert wird, beigegeben werden und daß die mit dem Abgas aus dem Drehrohrofen ausgetragenen Feinstanteile in einer Menge von 10 - 20 % des Ofendurchsatzes aus dem Materialkreislauf des Ofens abgetrennt werden.

109837/1299